This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

Eur päisches Patentamt

European Patent Office

Office urop en des brevets



(11)

EP 0 892 012 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (43) Veröffentlichungstag: 20.01.1999 Patentblatt 1999/03
- (51) Int. Cl.⁶: C08L 23/08, C10M 145/08

- (21) Anmeldenummer: 98111800.3
- (22) Anmeldetag: 26.06.1998
- (84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
 AL LT LV MK RO SI
- (30) Priorität: 08.07.1997 DE 19729056
- (71) Anmelder: Clariant GmbH 65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

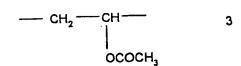
- Krull, Matthias, Dr. 46147 Oberhausen (DE)
- Reimann, Werner, Dr. 65929 Frankfurt (DE)
- Tepper, Ulrike 46147 Oberhausen (DE)

(54) Fliessverbesserer für Mineralöle

- (57) Gegenstand der Anmeldung sind Mischungen, enthaltend
 - A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend
 - a) 65 bis 94mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

b) 1 bis 25mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2



wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 6 und 35mol-% liegt,

und mindestens eine der folgenden Komponenten B1) bis B3)

- B1) ein weiteres Copolymer wie unter A) beschrieben, oder
- B2) ein Ethylen/Vinylester-Copolymer, enthaltend 5 bis 35mol-% an vom Vinylester abgeleiteten Struktureinheiten, neben den von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten, oder
- B3) ein Ethylen/Vinylester/Olefin-Terpolymer,

worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkylbedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) 5 bis 35mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 3

dadurch gekennzeichnet, daß R³ mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist.

EP 0 892 012 A2

Zusammensetzung Additive, die zur Einstellung bestimmter Eigenschaftswerte von Fraktionen eines Rohöls hervorragend geeignet sind, können daher bei Destillaten von Rohölen anderen Ursprungs zu völlig unbefriedigenden Ergebnissen führen.

Inzwischen stehen Additive zur Verfügung, die einen breiten Anwendungsbereich haben, d.h. die Fließeigenschaften von Mineralölen und Mineralölfraktionen unterschiedlicher Herkunft bei tiefen Temperaturen deutlich verbessern. Dennoch gibt es Fälle, in denen sie sich als Wenig oder gar nicht brauchbar erweisen, beispielsweise weil sie nur wenig zur Erhöhung der Fließfähigkeit in der Kälte beitragen. Die Ursachen hierfür sind vielfältig; die Erschließung bisher nicht genutzter Rohstoffe, die geänderte Verarbeitung der Primärprodukte und neue Anforderungen des Marktes seien als Beispiele genannt. Nachteilig bei vielen Additiven ist weiterhin, daß sie die Filtrierbarkeit von Mineralöldestillaten oberhalb des Cloud Points beeinträchtigen.

Zur Verhinderung der Filtrationsprobleme müssen daher spezielle Mischbedingungen wie hohe Temperatur von Mineralöl und/oder Additiv eingehalten werden, was insbesondere für die Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren gilt. Terpolymere aus Ethylen, Vinylacetat und Vinylestern von Neocarbonsäuren (Versaticsäuren) zeichnen sich dagegen durch eine sehr gute Löslichkeit aus, aber erniedrigen den CFPP insbesondere bei höheren Comonomergehalten nicht in ausreichendem Maß. Ein weiteres Problem stellt die Lagerung der Additivkonzentrate dar. Aufgrund der begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der vergleichsweise hohen Dichte der Copolymeren kommt es vor allem bei niedrigen Lagertemperaturen zur Sedimentation im Lagerbehälter.

Es bestand daher die Aufgabe, Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate zu finden, die sowohl zu einer sehr guten CFPP-Erniedrigung führen, als auch in der Kälte hinreichend löslich sind, um die bei den Fließverbesserern des Standes der Technik auftretenden Filtrationsprobleme zu vermeiden. Außerdem soll eine verbesserte Sedimentationsstabilität der Konzentrate (Suspensionen) auch bei niedrigen Temperaturen erreicht werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen, die ein Terpolymer aus Ethylen, Vinylacetat und einem Neocarbonsäurevinylester und ein Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat enthalten, eine Lösung dieser Aufgabe darstellen. Eine Weitere Lösung der Aufgabe bilden Mischungen aus zwei der genannten Terpolymere mit unterschiedlichen Comonomergehalten und/oder Molekulargewichten, sowie aus einem der genannten Terpolymere und aus Ethylen/Vinylacetat/Olefin-Terpolymeren.

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen, enthaltend

30

35

40

45

55

A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

a) 65 bis 94 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

worin R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

b) 1 bis 25 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2

worin R3 gesättigtes, verzweigtes C6-C16-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) 5 bis 35 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3

wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 6 und 35 mol-% liegt,

EP 0 892 012 A2

men sein. Bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, 4-Methylpenten, Octen oder Diisobutylen.

Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738).

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Diese Lösungen oder Dispersionen enthalten vorzugsweise 1 bis 90, insbesondere 5 bis 80 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischungen. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, [®]Shellsoll AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 200, [®]Exxsol, [®]ISOPAR- und [®]Shellsol D-Typen. Die angegebenen Lösemittelgemische enthalten unterschiedliche Mengen an aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Aliphaten können geradkettig (n-Paraffine) oder verzweigt sein (iso-Paraffine). Aromatische Kohlenwasserstoffe können mono-, dioder polyzyklisch sein und gegebenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen. Durch die erfindungsgemäßen Mischungen in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Mischungen, bezogen auf das Destillat.

Mit dem gleichen Ergebnis, die Wirksamkeit als Fließverbesserer für bestimmte Substrate zu optimieren, können die erfindungsgemäßen Mischungen auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließeigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die ein Paraffindispergierung bewirken (Paraffindispergatoren), sowie Kammpolymere.

Paraffindispergatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispergatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (US-4 211 534). Andere Paraffindispergatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt tigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobislactonen mit Aminen (EP-A-0 413 279) und nach EP-A-0 606 055 Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkenylether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispergatoren geeignet.

Unter Kammpolymeren versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymeren, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Homopolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-Bei Copolymere - Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 fl). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP-A- 0 153 176), Copolymere aus einem C₆-C₂₄-α-Olefin und einem N-C₆- bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Mischungen mit Paraffindispergatoren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

Die erfindungsgemäßen Mischungen sind geeignet, die Kaltfließeigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Sie sind für die Verwendung mit Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 400°C sieden, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Vorteile der erfindungsgemäßen Mischungen sind ihr CFPP-Synergismus gegenüber den Einzelkomponenten und eine gute Filtrierbarkeit der additivierten Öle oberhalb des Cloud Point, obwohl einzelne Komponenten nicht filtrierbar sind. Die Konzentrate zeigen eine deutlich verbesserte Lagerstabilität bei niedrigen Temperaturen.

Die neuen Mischungen können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachsungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven oder Schlamminhibitoren.

EP 0 892 012 A2

Tabelle 2

	14.				
	Löslichkeit der Polym	Löslichkeit der Polymermischungen (Testöl 1)			
5	reine Copolymere	Filtrationszeit	Volumen		
	Blindwert (= kein Additiv)	36 sec.	-		
	A)	•	90 ml		
10	В)	Additiv nicht löslich			
	C)	Additiv nicht löslich			
	D)	Additiv nicht löslich			
	E)	65 sec	-		
15	F)	43 sec	•		
	Mischungen				
	A + E (1:1)	72 sec	•		
20	D + F (8:1)	55 sec	-		
20	A+F	58 sec	•		
•	B + E (1:1)	52 sec	-		
	B + E (1:1), 1000 ppm	54 sec	·		
25	C + E (1:4)	175 sec	-		
	Löslichkeit der Polymere ur	Löslichkeit der Polymere und Mischungen (Testöl 5):			
	Reine Copolymere und Mischungen	Filtrationszeit	Volumen		
30	A)	300 sec.	230 ml		
	B)	Additiv nicht löslich	-		
	E)	32 sec.	-		
35	G)	33 sec.			
•	A+G(1:1)	73 sec.	-		
	B + E (1:3)	125 sec.	-		
	Blindwert	31 sec.	-		

Sedimentationsstabilität

Zur Beurteilung des Sedimentationsverhaltens verdünnter Suspensionen von Fließverbesserern wurden bei 80 bis 100°C hergestellte 50 %ige Lösungen der Copolymerwachse in Kerosin mit weiteren 9 Teilen Kerosin (Raumtemperatur) verdünnt. Es entstanden bei Raumtemperatur trübe Suspensionen, deren Sedimentationsverhalten über einen Zeitraum von zwei Wochen an Hand der Sedimentmenge beurteilt wurden. Zur Quantifizierung des Sedimentationsverhaltens wurde der WDI (Wax Dispersion Index) bestimmt.

$$WDI = \frac{\text{Volumen Sediment}}{\text{Gesamtvolumen}} \cdot 100 \%$$

Ein hoher WDI zeigt eine geringe Sedimentation und somit eine gute Stabilität der Suspension.

40

Tabelle 6

CFPP Synergismus in Testől 4 400 ppm 300 ppm 200 ppm -1 0 0 Α -4 В 0 -3 +1 Ε +2 0 -4 -2 G +1 -7 -6 -1 A + G(1:1)-6 -1 -5 B+E(1:3)

15

10

5

Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

Solvent Naphtha aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180

®Shellsol AB

bis 210°C

®Solvesso 150

25 ®Solvesso 200

aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C

®Exxsol

Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis

[®]ISOPAR (Exxon) isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise [®]ISOPAR L: 190 bis 210°C

®Shellsol D

hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

35 Patentansprüche

1. Mischungen, enthaltend

A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

40

45

a) 65 bis 94 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

worin R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

b) 1 bis 25 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2

50

55

worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und c) 5 bis 35 mol -% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



Eur päisches Patentamt

European Patent Office

Office europ 'en des brevets



(11) EP 0 892 012 A3

(51) Int. Cl.7: C08L 23/08, C10M 145/08

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (88) Veröffentlichungstag A3: 12.01.2000 Patentblatt 2000/02
- (43) Veröffentlichungstag A2:

20.01.1999 Patentblatt 1999/03

- (21) Anmeldenummer: 98111800.3
- (22) Anmeldetag: 26.06.1998
- (84) Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
 MC NL PT SE
 Benannte Erstreckungsstaaten:
 AL LT LV MK RO SI
- (30) Priorität: 08.07.1997 DE 19729056
- (71) Anmelder: Clariant GmbH 65929 Frankfurt am Main (DE)

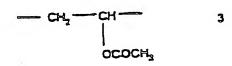
- (72) Erfinder:
 - Krull, Matthias, Dr. 46147 Oberhausen (DE)
 - Reimann, Werner, Dr. 65929 Frankfurt (DE)
 - Tepper, Ulrike
 46147 Oberhausen (DE)
- (54) Fliessverbesserer für Mineralöle
- (57) Gegenstand der Anmeldung sind Mischungen, enthaltend
 - A) ein Copolymer aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend
 - a) 65 bis 94mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 1

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten,

b) 1 bis 25mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 2

worin ${\rm R}^3$ gesättigtes, verzweigtes ${\rm C}_6\text{-}{\rm C}_{16}\text{-}{\rm Alkyl}$ bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, und

c) 5 bis 35mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel 3



wobei die Summe der molaren Anteile an Comonomeren der Formeln 2 und 3 zwischen 6 und 35mol-% liegt,

und mindestens eine der folgenden Komponenten B1) bis B3)

B1) ein weiteres Copolymer wie unter A) beschrieben, oder

B2) ein Ethylen/Vinylester-Copolymer, enthaltend 5 bis 35mol-% an vom Vinylester abgeleiteten Struktureinheiten, neben den von Ethylen abgeleiteten Struktureinheiten, oder

B3) ein Ethylen/Vinylester/Olefin-Terpolymer,

dadurch gekennzeichnet, daß R³ mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist.



Nummer der Anmeldung

EP 98 11 1800

	\neg
GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE	4
Die vorliegende europäische Patentanmeidung enthielt bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.	
Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Friet entrichtet. Der vor- liegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:	
Keine der Anspruchagebühren wurde innerhalb dar vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegend europälsche Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.	io I
MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG	
Nach Auffassung der Recherchenabtellung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht de Antorderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:)n
er i massaggeblatt R	
Siehe Ergänzungsblatt B	
Alle weiteren Recherchengebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.	Đ
Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt we konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtiertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.	
Nur ein Tell der weiteren Recherchengebühren wurde Innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der liegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die alch auf Erfindungen beziehen, für die Recherchengebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüc	vor- che:
Keine der weiteren Recherchengebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorlie europäische Recherchenbericht wurde für die Tellie der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:	geno in de

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 11 1800

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patent/amilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-11-1999

tm Recherchenberich angeführtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		Aitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4942296	A	02-07-1992	AT CA DE DK EP ES FI JP JP NO SG	129507 T 2057464 A,C 59106769 D 493769 T 0493769 A 2080227 T 916080 A 2064929 C 4304212 A 7074252 B 178769 B	15-11-1995 30-06-1992 30-11-1995 04-12-1995 08-07-1992 01-02-1996 30-06-1992 24-06-1992 27-10-1992 09-08-1999 19-02-1996
			ÜS	5254652 A	19-10-199
US 5439981	A	08-08-1995	DE AU AU EP JP ZA	4241948 A 663633 B 5229993 A 0603573 A 7002955 A 9309093 A	16-06-199 12-10-199 23-06-199 29-06-199 06-01-199 08-08-199
WO 9400516	A	06-01-1994	AT AU CA CN DE DE EP JP TR US	151799 T 4561193 A 2137226 A 1081693 A 69309926 D 69309926 T 0648247 A 7508301 T 27487 A 5494967 A	15-05-199 24-01-199 06-01-199 09-02-199 22-05-199 20-11-199 19-04-199 14-09-199 07-06-199
EP 0254284	Α	27-01-1988	DE At .	3625174 A 64409 T	28-01-198 15-06-199
DE 2037673	Α	20-01-1972	FR	2061457 A	18-06-197

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82